

FORMATION OF METALLIC FILM

Patent number: JP10317155
Publication date: 1998-12-02
Inventor: MATSUDA HIROSHI
Applicant: CANON KK
Classification:
- international: C23C18/28; C23C18/31; C23C18/20; C23C18/31; (IPC1-7): C23C18/31; C23C18/28
- european:
Application number: JP19970132210 19970522
Priority number(s): JP19970132210 19970522

Report a data error here

Abstract of JP10317155

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a metallic film excellent in uniformity on a material to be plated with excellent reproducibility by electroless plating method by depositing an organic palladium complex or an organic mixture containing the organic palladium complex on the material to be plated by Langmuir-Blodgett's method in a non-catalytic adsorption process of electroless plating. **SOLUTION:** A film composed of the organic palladium complex or the organic mixture containing the organic palladium complex is deposited by Langmuir-Blodgett's method (LB method) and electroless plating is executed using the deposited film as a catalytic layer. Since the catalytic nucleus layer excellent in uniformity is formed by the method, the metallic film excellent in uniformity is formed on the material to be plated with excellent reproducibility by electroless plating method. In such a case, the organic portion in the film is decomposed by irradiating the deposited LB film with ultraviolet ray and the effect of reduction reaction in the subsequent plating process is improved. The removal of the organic material is further accelerated by further heating and firing the film irradiated with ultraviolet ray.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-317155

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.⁹C 2 3 C 18/31
18/28

識別記号

F I

C 2 3 C 18/31
18/28

Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-132210

(22) 出願日 平成9年(1997)5月22日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 松田 宏

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 金属膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 無電解鍍金法によって均一性に優れる金属膜を被鍍金物表面上に形成する方法を提供する。

【解決手段】 触媒核となる有機パラジウム錯体または有機パラジウム錯体を含む有機混合物を、ラングミュア・プロジェクト法により被鍍金物上に堆積させることにより、触媒層を均一かつ安定に被鍍金物上に形成し、ついで公知の無電解鍍金方法で金属膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無電解鍍金法により被鍍金物上に金属膜を形成する方法において、該被鍍金物上にラングミュア・プロジェクト法により有機パラジウム錯体または有機パラジウム錯体を含む有機混合物からなる膜を堆積させ、該堆積膜を触媒層として無電解鍍金を行うことを特徴とする被鍍金物上に金属膜を形成する方法。

【請求項2】 前記被鍍金物上に堆積させた膜に紫外光を照射した後、その膜を触媒層として無電解鍍金を行うことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記紫外光を照射した膜をさらに加熱焼成することを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記加熱焼成した膜を、さらに還元することを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】 前記紫外光を照射した膜をさらに還元することを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項6】 前記有機パラジウム錯体を含む有機混合物が、該有機パラジウム錯体と、両親媒性有機材料とから成る混合物であることを特徴とする請求項1ないし5に記載の方法。

【請求項7】 前記両親媒性材料が炭素数18以上30以下の飽和または不飽和脂肪酸であることを特徴とする請求項1ないし6に記載の方法。

【請求項8】 前記ラングミュア・プロジェクト法において用いられる下相水が純水であることを特徴とする請求項1ないし7に記載の方法。

【請求項9】 前記被鍍金物が不導電体であることを特徴とする請求項1ないし7に記載の方法。

【請求項10】 前記紫外光の照射が、オゾン雰囲気下で行われることを特徴とする請求項2ないし5に記載の方法。

【請求項11】 前記加熱焼成が酸素非存在下にて行われることを特徴とする請求項3または4に記載の方法。

【請求項12】 前記加熱焼成が還元ガスの存在下で行われることを特徴とする請求項3または4に記載の方法。

【請求項13】 前記還元ガスが水素ガスであることを特徴とする請求項4、5または12に記載の方法。

【請求項14】 前記還元が、アンモニアによって行われることを特徴とする請求項4または5に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、均一な金属膜を無電解鍍金法を用いて再現性よく形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属膜を基体上に堆積させる手法は、蒸着法、スパッタ法など様々なものがあるが、常圧下で堆積を行う方法としては、鍍金法を挙げることができる。鍍金法は大別して、電気鍍金法と無電解鍍金法とに分けることができる。いずれの方法も被鍍金物を、所望の金

属イオンを含む鍍金液中に浸漬する必要があるが、前者では、直流電源を用いて被鍍金物と適当な陽極電極との間に電圧を印加し、電気化学的に金属陽イオンを還元することにより、陰極としての被鍍金物上に金属膜を析出させる。

【0003】一方、無電解鍍金法では、金属イオンを触媒的な化学反応を利用して還元することにより、被鍍金物上に金属膜として析出させる手法である。いずれの方法を採るにしろ、安定に再現性よく鍍金を行うためには、鍍金液中に金属イオンを安定化させるための安定剤、pHを安定化させるための緩衝剤などを添加する必要がある。これらに加えて無電解鍍金法では、還元剤やその還元剤の作用を促進させる触媒などが必要となる。無電解鍍金の場合、この触媒を被鍍金物の表面に付着させておけば、この触媒を核として鍍金が進行し、被鍍金物表面に鍍金膜が堆積される。この際、被鍍金物は導電性を示す必要はなく、不導電体であるプラスチックやセラミックス、ガラスなどに鍍金膜を堆積させることが可能である。また電気鍍金法のように電源を必要としないし、電流分布の影響はないので均一な厚さの鍍金膜を得られるなどの特長がある。

【0004】無電解鍍金法では、被鍍金物それ自体が上述した還元剤の還元作用に対して触媒活性を示す場合を除いて、触媒活性がある核物質を被鍍金物の表面に安定かつ均一に付着させておくこと（この行程を表面活性化行程と呼ぶ）が、最終的に得られる鍍金膜の安定性、均一性を確保するために不可欠であることはいうまでもない。このような表面活性化行程は、例えば、被鍍金物が不導体である場合、（1）表面の清浄化（脱脂等）、（2）表面粗化、（3）触媒核吸着という各行程を以て実施される。このうち表面粗化行程は、鍍金層（金属膜）と被鍍金物との密着性を高めるために行なわれ、薬品等によるエッチングのほか、プラズマエッチングや機械的な粗化などの方法がある。前述した触媒活性となる核物質としては最も優れているとされるのがパラジウムであり、一般に触媒核吸着行程は、塩化第一錫と塩酸を主成分とした液に被鍍金物を浸漬して塩化第一錫を吸着させた後、塩化パラジウムと塩酸を主成分とした液に浸漬して、塩化パラジウムを吸着させるなどして実施される。

【0005】しかしながら、単純に被鍍金物を塩化パラジウムを含む溶液に浸漬するだけで被鍍金物の表面上に均一に触媒核を形成することは、比較的困難であり、したがって最終的に得られる鍍金膜（金属膜）に欠陥が発生したり、鍍金されない領域が発生したり、緻密性にムラが発生する等の問題があった。また鍍金膜の密着性にも問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上述べた従来の技術の問題点に鑑み、本発明の目的は、無電解鍍金法におい

て、鍍金液に含まれる還元剤を活性化するために必要とする触媒核を被鍍金物の表面に均一に付着させる行程（触媒核吸着行程）において、この被鍍金物表面に触媒活性に優れるパラジウム膜を均一に安定に再現性よく作成することにより、均一性に優れる金属膜をこの被鍍金物表面上に形成させる方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

【0008】本発明は、無電解鍍金法の触媒核吸着行程において、有機パラジウム錯体または有機パラジウム錯体を含む有機混合物をラングミュア・プロジェクト（以下、LBと記す）法により、被鍍金物上に堆積させることにより、触媒核からなる層を均一かつ安定に形成することを特徴とするものである。その結果、均一な無電解鍍金膜（金属膜）を得ることができる。

【0009】本発明は次のようである。

1. 無電解鍍金法により被鍍金物上に金属膜を形成する方法において、その被鍍金物上にラングミュア・プロジェクト法により有機パラジウム錯体または有機パラジウム錯体を含む有機混合物からなる膜を堆積させ、この堆積膜を触媒層として無電解鍍金を行うことを特徴とする被鍍金物上に金属膜を形成する方法。

2. 前記被鍍金物上に堆積させた膜に紫外光を照射した後その膜を触媒層として無電解鍍金を行うことを特徴とする上記1に記載の方法。

3. 前記紫外光を照射した膜をさらに加熱焼成することを特徴とする上記2に記載の方法。

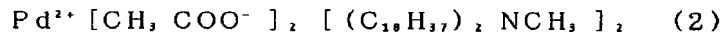
4. 前記加熱焼成した膜をさらに還元することを特徴とする上記3に記載の方法。

5. 前記紫外光を照射した膜をさらに還元することを特徴とする上記2に記載の方法。



ここで $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ は各々1以上30以下の炭素からなる炭化水素鎖を示す。また特に $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ に関してはこれらの内の1ないし2つが水素であってもよい。すなわちアルキルアミンは1級、2級、3級のいずれのアミンでもよい。炭化水素鎖を構成する水素の一部または全てが弗素で置換されていてもよい。

【0012】式(1)で示されるような酸パラジウム塩※40



また適当な構造を有する有機パラジウム錯体（必ずしもこれ単体でLB膜形成能を有していなくてもよい）を、LB法を用いて成膜するのに好適な両親媒性材料（以下バインダーと呼ぶことにする）と混合した上で用いてもよい（このような膜を混合膜と呼ぶことにする）。このようなバインダーの一例としては、炭素数18以上30以下の飽和または不飽和脂肪酸を挙げることができる。より具体的には、オクタデシル酸、エイコサン酸、ドコサン酸等の直鎖飽和脂肪酸を挙げることができる。別の

* 6. 前記有機パラジウム錯体を含む有機混合物が、該有機パラジウム錯体と、両親媒性有機材料とから成る混合物であることを特徴とする上記1ないし5に記載の方法。

7. 前記両親媒性材料が炭素数18以上30以下の飽和または不飽和脂肪酸であることを特徴とする上記1ないし6に記載の方法。

8. 前記ラングミュア・プロジェクト法において用いられる下相水が純水であることを特徴とする上記1ないし7に記載の方法。

9. 前記被鍍金物が不導電体であることを特徴とする上記1ないし7に記載の方法。

10. 前記紫外光の照射が、オゾン雰囲気下で行われることを特徴とする上記2ないし5に記載の方法。

11. 前記加熱焼成が酸素非存在下にて行われることを特徴とする上記3または4に記載の方法。

12. 前記加熱焼成が還元ガスの存在下で行われることを特徴とする上記3または4に記載の方法。

13. 前記還元ガスが水素ガスであることを特徴とする上記4、5または12に記載の方法。

14. 前記還元が、アンモニアによって行われることを特徴とする上記4または5に記載の方法。

【0010】

【発明の実施の形態】まず、LB法による有機パラジウム錯体、または有機パラジウム錯体を含む有機混合物を被鍍金物表面上に堆積する方法について述べる。LB法に用いるのに好適な有機パラジウム錯体としては、例えば、パラジウム1当量に対して2当量のアルキルアミンと2当量の脂肪酸（酢酸を含む）から成る一般式(1)に示す酸パラジウム塩アルキルアミン錯体を挙げることができる。

【0011】

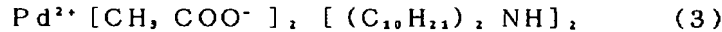
* アルキルアミン錯体のみを用いてLB膜（LB法により形成された薄膜をLB膜と呼ぶ）を形成する場合には、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ の内少なくとも1つが、炭素数16以上であることが望ましい。この一例を挙げるとすれば、例えば式(2)のような錯体である。

【0013】

バインダーとして、ポリイソブチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、またはポリ乳酸等の高分子材料を用いることも可能である。

【0014】有機パラジウム錯体とバインダーとの混合物を利用する場合は、バインダーとなる材料のLB膜形成能力が高いため、利用可能な有機パラジウム錯体の選択枝は広がる。すなわち、バインダーと共に使用される有機パラジウム錯体がそれ自身単体で安定なLB膜形成能を有している必要は必ずしもない。例えば、一般式

(1)で示される酸パラジウム塩アルキルアミン錯体を利用する場合、これを単体で用いる場合と異なって、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 のいずれにおいても炭素数が16より少ないような材料を用いても差し支えない。この一*



有機パラジウム錯体とバインダーとの混合比に関する制限は特にはないが、通常モル比（バインダーが重合体である場合には、単量体換算モル比）で有機パラジウム錯体1に対するバインダーの比率が、0.01-100になるように選択される。バインダーの比率が高いほど、混合物のLB膜を形成することが容易となる半面、パラジウムの面内密度が低下する点に注意する必要がある。このような観点から、本発明において好ましいバインダーの比率は有機パラジウム錯体1モルに対して2-10モルである。但し、用いる有機パラジウム錯体が十分なLB膜形成能を有する場合には、上記比率にこだわることなく自由に混合比を選択して構わない。いずれにせよ、混合膜を用いる場合の効果として、有機パラジウム錯体の面内密度を加減することが可能であり、最終的に被鍍金物表面上に形成される触媒（パラジウム）核の凝集構造や密度を比較的自由に制御できることが期待できる。以上述べた有機パラジウム錯体または有機パラジウム錯体とバインダーとの混合物からなる単分子膜を水面（下相水）上に形成し、さらにこれら単分子膜を被鍍金物上に移し取って該被鍍金物上にLB膜を形成するには、従来公知の手法に従って行えばよく、特に大きな変更点はない。なお、本発明で用いられる材料を用いてLB法により成膜を行う場合、下相水は純水でよく、パラジウムイオンを溶解させる必要はない。これは、コストの低減をもたらすばかりではなく、使用後の下相水を廃棄する際の環境面に与える影響についても優れるものである。また被鍍金物の表面はできるだけ清浄に処理しておく必要はあるが、有機パラジウム錯体を含むLB膜の基板との密着性が比較的に強いので、表面粗化行程は必須ではない。

【0016】本発明の第2の形態は、前記LB法により、有機パラジウム錯体または有機パラジウム錯体を含む有機混合物からなるLB膜を被鍍金物上に堆積させた後、この有機パラジウム錯体若しくは有機パラジウム錯体を含む有機化合物からなるLB膜に対して紫外光を照射する行程を経た上で、これを触媒核層とするものである。この場合、紫外光照射により、前記LB膜中に含まれる有機部分が分解されるので、その後の鍍金行程（実際に活性化処理された被鍍金物を鍍金液に浸漬し、鍍金膜を析出させる行程）における還元反応の効率を上げることができる。紫外線照射行程は、オゾン雰囲気で行う方が、有機物の分解効率に優れる。オゾン雰囲気は、一般に紫外線照射時に同時に酸素ガスを導入することにより形成されるが、この手法に限定されるものではない。紫外線照射行程において、紫外線光源が被鍍金物近

*例を挙げるとすれば、例えば式(3)のような錯体である。

【0015】

傍にあると、光源の発熱によって有機パラジウム錯体または有機パラジウム錯体を含む有機混合物が溶融し、局部的に凝集した状態をつくる場合があるので、できるだけ被鍍金物が加熱されないように配慮することが望ましい。勿論用いる膜材料の耐熱性を考慮して、前記溶融等の問題が生じない範囲で紫外線照射と同時に加熱を行ってもよく、この場合、有機部分の分解速度はさらに加速される。

【0017】本発明の第3の形態は、上記第2の形態で示した紫外線照射行程に引き続いて、加熱焼成を行った上で、これを触媒核層とするものである。加熱焼成により、有機物の除去がさらに促進される効果があるが、被鍍金物の耐熱性が保証される温度範囲内でこれを行う制限が発生する。加熱焼成行程はどのような雰囲気で行ってもよいが、酸素を含む雰囲気を実施すると、パラジウムが酸化しやすい。したがって、酸素非存在下で実施するか、もしくは水素ガスなどの還元ガス存在下で実施することが望ましい。加熱焼成行程では、その焼成温度にもよるが、例えば100℃の場合では、紫外線照射行程を終えた時点で、LB膜に含まれる有機部分が多いと、溶融・凝集して不均一化してしまうことがあるので、LB膜中の有機部分の少なくとも50%以上が先に述べた紫外線照射行程等によってあらかじめ分解されている必要があり、好ましくは90%以上、より好ましくは99%以上分解されていることである。

【0018】本発明の第4の形態は、上記第3の形態で示した加熱焼成行程に引き続いて、還元行程を付与することにより、なんらかの理由により形成された酸化パラジウムをパラジウムに還元した上で、これを触媒核層とするものである。この場合には還元行程に先立つ加熱焼成行程において、酸素が存在しても構わない。なお、パラジウムの還元行程は、水素ガスやアンモニアを用いた従来公知の手法により行えばよい。

【0019】本発明の第5の形態は、上記第2の形態で示した紫外線照射行程に引き続いて、還元行程を行うものであり、特にオゾンガス雰囲気などで前記紫外線照射を行った場合に形成される可能性のある酸化パラジウムを還元するために実施される。還元行程は第4の形態で示したように、水素ガスやアンモニアを用いた従来公知の手法により行えばよい。

【0020】本発明に用いられる被鍍金物は、その材質が限定されることなく、例えば、セラミックス、ガラス、プラスチックなどの不導電体であっても構わない。また無電解鍍金そのものは、上述の表面活性化処理を施した被鍍金物を従来公知の無電解鍍金液中に浸漬すると

とにより行われ、その際の処理方法や、鍍金終了後の洗浄等の処理に関しても、全く従来公知の手法によればよい。具体的には、無電解銅鍍金、無電解金鍍金、無電解銀鍍金、無電解ニッケル鍍金、無電解コバルト鍍金、無電解パラジウム鍍金、無電解白金鍍金、無電解クロム鍍金などを行うことが可能である。また表面活性化処理を施した被鍍金物を上記無電解鍍金液に浸漬する前に、塩化錫水溶液（例えば1%）に数分浸漬するなどして、次段の鍍金行程に対する触媒能力をさらに高める処理を行ってもよい。このような手法は被鍍金物が不導電性を示す場合に対して特に有効である。

【0021】

【実施例】以下本発明の実施例について述べる。

【0022】実施例1

触媒核層として、式(2)に示した酸パラジウム塩アルキルアミン錯体（以下 $C_{10}-Pd$ と記す）からなるLB膜をガラス基板（75mm×75mm）上に形成した。以下、その作成方法について述べる。

【0023】 $C_{10}-Pd$ のクロロホルム溶液（1mg ml⁻¹）を20℃の純水上に展開した後、表面圧を20mN m⁻¹にまで高め、 $C_{10}-Pd$ の単分子膜を上記純水上に形成した。表面圧を保持したまま、あらかじめヘキサメチルジシラザン雰囲気下に曝露して表面を疎水化したガラス基板を、速度3mm min⁻¹で前記単分子膜を横切る方向に静かに浸漬し、引き続き同じ速度でこれを引き上げて $C_{10}-Pd$ の2層LB膜をガラス基板上に積層した。浸漬・引き上げ操作を繰り返して、 $C_{10}-Pd$ からなる40層のLB膜を形成し、これを触媒核層とした。

【0024】引き続き、硫酸銅10g l⁻¹、還元剤としてのホルムアルデヒド（37%水溶液）6ml l⁻¹、pH調節用の水酸化ナトリウム4g l⁻¹などを含む従来公知の無電解銅鍍金液（60℃）に、前記触媒核層を堆積させたガラス基板を浸漬し、1時間かけて約2μmの膜厚を持つ銅鍍金膜を析出させた。得られた銅鍍金膜には異常析出やビットなどの欠損部もなく、一様・均一なものであった。

【0025】実施例2

触媒核層として、式(3)に示した酸パラジウム塩アルキルアミン錯体（以下 $C_{10}-Pd$ と記す）とドコサン酸（以下、 C_{22} と記す）の混合物からなるLB膜を直径1インチのシリコン・ウェハ上に形成した。以下、その作成方法について述べる。

【0026】 $C_{10}-Pd$ のクロロホルム溶液（0.5mol l⁻¹）と C_{22} のクロロホルム溶液（0.5mol l⁻¹）とを容量比1:4になるように混合し、この混合溶液を20℃の純水上に展開した後、表面圧を20mN m⁻¹にまで高め、 $C_{10}-Pd$: C_{22} =1:4の混合単分子膜を上記純水上に形成した。この表面圧を保持したまま、あらかじめ1%の弗化水素酸で表面の自然酸化

層を除去し、表面が疎水性となったシリコン・ウェハを、速度2mm sec⁻¹で前記単分子膜を横切る方向に静かに浸漬し、引き続き同じ速度でこれを引き上げて、2層の $C_{10}-Pd$: C_{22} =1:4の混合LB膜をシリコン・ウェハ上に積層した。このような浸漬・引き上げ操作を繰り返して、 $C_{10}-Pd$: C_{22} =1:4の混合物からなる80層のLB膜をシリコン・ウェハ上に形成し、これを触媒核層とした。

【0027】引き続き、実施例1に示した無電解銅鍍金液（60℃）に、前記触媒核層を堆積させたシリコン・ウェハを浸漬し、1時間かけて約2μmの膜厚を持つ銅鍍金膜を析出させた。得られた銅鍍金膜には異常析出やビットなどの欠損部もなく、一様・均一なものであった。

【0028】実施例3

基板をシリコン・ウェハからポリカーボネートに変更した以外は、実施例2と同様の手法により、触媒核層として、式(3)に示した $C_{10}-Pd$ と C_{22} との混合物（1:4）からなるLB膜を、100mm×100mm角のポリカーボネート基板（厚さ1mm）上に80層積層した。

【0029】引き続き、実施例1に示した無電解銅鍍金液（60℃）に、前記触媒核層を堆積させたポリカーボネート基板を浸漬し、1時間かけて約2μmの膜厚を持つ銅鍍金膜を析出させた。得られた銅鍍金膜には異常析出やビットなどの欠損部もなく、一様・均一なものであった。

【0030】実施例4

実施例2と同様にして、式(3)に示した $C_{10}-Pd$ と C_{22} との混合物（1:4）からなるLB膜（80層）を直径1インチのシリコン・ウェハ上に形成した試料を5枚作成した。

【0031】これら試料の赤外吸収スペクトルをFT-IRを用いて測定した。引き続き、市販のUV/O₃アッシング装置（Samco International 製、UV-300）を用い、O₃雰囲気下で紫外線照射を各々0（すなわち未処理）、0.5、1、1.5、2、3時間行なった。この際基板加熱は行わず、酸素流量は0.5l min⁻¹であった。再度、これらの試料の赤外吸収スペクトルを測定したところ、有機部位に基づく吸収ピークの強度が、処理前と比較して減少していることがわかった。具体的には、CH₂の振動に基づく2918cm⁻¹、2851cm⁻¹、1474cm⁻¹、721cm⁻¹の吸収強度は、処理前の値と比較して、処理時間が0.5時間の場合、約65%、1時間では約25%、1.5時間では約3%、2及び3時間では1%以下に各々減少した。

【0032】これらUV/O₃処理を行ったシリコン・ウェハ（1枚のみ未処理を含む）を、塩化第一錫10g l⁻¹および塩酸40ml l⁻¹を含む水溶液（室温）

に約2分間浸漬した後、硫酸ニッケル 120 g l^{-1} 、還元剤としての次亜リン酸ナトリウム 10 g l^{-1} 、pH調整用の酢酸ナトリウム 10 g l^{-1} などを含む従来公知の無電解ニッケル鍍金液(90℃)に浸漬し、約10 μm の膜厚を持つニッケル鍍金膜を析出させた。この析出に要した時間は、UV/O₂処理を行わなかったものと及び0.5時間の試料では、1時間を要したが、処理時間が1時間のものでは55分、1.5時間のものでは45分、2および3時間のものでは40分に短縮された。形成されたニッケル鍍金膜には、いずれも異常析出やピットなどの欠損部はなく、一様・均一なものであった。

【0033】実施例5

実施例2と同様にして、式(3)に示したC₁₀-PdとC₁₂の混合物(1:4)からなるLB膜(80層)をガラス基板上に形成した試料を5枚作成した。引き続き、市販のUV/O₂、アッシング装置(Samco International製、UV-300)を用い、O₂雰囲気下で紫外線照射をいずれの試料についても2時間行った。この際基板加熱は行わず、酸素流量は0.5 l/minであった。これらの試料について各々以下に記す処理を施した。

- (1) 窒素ガス雰囲気下での加熱処理
- (2) 水素ガス雰囲気下での加熱処理
- (3) 空気存在下での加熱処理およびアンモニア処理
- (4) アンモニア処理
- (5) 未処理(UV/O₂のみ)

(1)、(2)いずれの加熱処理も赤外線炉を用いて行った。加熱条件は350℃で15分間とした。(1)で用いた窒素ガスは100%窒素で流量は0.2 l min⁻¹であった。また(2)で用いた水素ガスはアルゴンで1/10に希釈したもので、流量は1 l min⁻¹で

あった。(3)の加熱処理は電気炉を用い、加熱条件は*
Pd²⁺[CH₃COO⁻]₂[(C₈H₁₇)₂NH]₂ (4)
C₈-Pdのクロロホルム溶液(0.5 mol/l)とPIBMのクロロホルム溶液(単量体換算0.5 mol/l)とを容量比1:2になるように混合し、この混合溶液を20℃の純水上に展開した後、表面圧を10 mN m⁻¹にまで高め、C₈-Pd:PIBM=1:2の混合単分子膜を上記純水上に形成した。この表面圧を保持したまま、あらかじめヘキサメチルジシラザンで疎水処理したガラス基板を、速度2 mm sec⁻¹で前記単分子膜を横切る方向に静かに浸漬し、引き続き同じ速度でこれを引き上げて、2層のC₈-Pd:PIBM=1:2の混合LB膜をガラス基板上に積層した。このような浸漬・引き上げ操作を繰り返して、C₈-Pd:PIBM=1:2の混合物からなる80層のLB膜を形成させた。

【0038】引き続き、市販のUV/O₂、アッシング装置(Samco International製、UV-300)を用い、これらの試料に対してO₂雰囲気下にて紫外線照射を2時間行った。この際基板加熱は行わず、酸素流量は0.

*350℃で15分間であった。(3)および(4)で行ったアンモニア処理条件は、アンモニア蒸気飽和下(室温)に試料を20分間放置することにより行った。

【0034】これら(1)-(5)に示した処理を行った試料(1枚のみ未処理を含む)に対して、実施例4と同様の方法を用いて無電解ニッケル鍍金を行った。すなわち、試料をまず塩化第一錫 10 g l^{-1} および塩酸 40 ml l^{-1} を含む水溶液(室温)に約2分間浸漬した後、硫酸ニッケル 120 g l^{-1} 、還元剤としての次亜リン酸ナトリウム 10 g l^{-1} 、pH調整用の酢酸ナトリウム 10 g l^{-1} などを含む従来公知の無電解ニッケル鍍金液(90℃)に浸漬し、約10 μm の膜厚を持つニッケル鍍金膜を析出させた。この析出に要した時間は、窒素ガス雰囲気下で加熱処理を行ったもの(1)および、UV/O₂処理のみを行った試料(5)では約40分であったが、水素ガス雰囲気下での加熱処理を行ったもの(2)、空気存在下での加熱処理およびアンモニア処理(3)および、アンモニア処理を行ったもの(4)では約30分に短縮された。

【0035】いずれの行程を経たものについても、形成されたニッケル鍍金膜には異常析出やピットなどの欠損部もなく、一様・均一なものであった。

【0036】実施例6

式(4)に示す酸パラジウム塩アルキルアミン錯体(以下C₈-Pdと記す)とポリイソブチルメタクリレート(以下PIBMと記す)の混合物からなるLB膜をヘキサメチルジシラザンで疎水処理したガラス基板(75 mm×75 mm)上に形成した試料を4枚作成した。以下、その作成方法について述べる。

【0037】

5 l min⁻¹であった。次に実施例5と同様に、上記試料に対してアンモニア処理を行った。さらに塩化第一錫 10 g l^{-1} および塩酸 40 ml l^{-1} を含む水溶液(室温)に約2分間浸漬した後、各試料に対して無電解金鍍金、無電解銀鍍金、無電解コバルト鍍金、無電解クロム鍍金を各々行った。

【0039】無電解金鍍金は試料を、シアン化金カリウム 2 g l^{-1} 、塩化アンモニウム 75 g l^{-1} 、クエン酸ナトリウム 50 g l^{-1} 、次亜リン酸ナトリウム 10 g l^{-1} などを含む従来公知の無電解金鍍金液(95℃)に1時間浸漬させることにより行い、約5 μm の膜厚を持つ金鍍金膜を析出させた。

【0040】無電解銀鍍金は試料を、硝酸銀 10 g l^{-1} 、酒石酸ナトリウムカリウム 50 g l^{-1} 、アンモニアなどを含む従来公知の無電解銀鍍金液(25℃)に1時間浸漬させることにより行い、約5 μm の膜厚を持つ銀鍍金膜を析出させた。

【0041】無電解コバルト鍍金は試料を、塩化コバル

ト35g l⁻¹、クエン酸ナトリウム110g l⁻¹、次亜リン酸ナトリウム12g l⁻¹などを含む従来公知の無電解コバルト鍍金液(95℃)に1時間浸漬させることにより行い、約10μmの膜厚を持つコバルト鍍金膜を析出させた。

【0042】無電解クロム鍍金は試料を、弗化クロム20g l⁻¹、塩化クロム1g l⁻¹、クエン酸ナトリウム9g l⁻¹、次亜リン酸ナトリウム9g l⁻¹などを含む従来公知の無電解クロム鍍金液(90℃)に1時間浸漬させることにより行い、約10μmの膜厚を持つクロ

ム鍍金膜を析出させた。

【0043】形成された鍍金膜には、いずれも異常析出やピットなどの欠損部はなく、一様・均一なものであった。

【0044】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、均一性に優れる触媒核層を被鍍金物表面上に形成することができるので、無電解鍍金法により均一な金属膜を該被鍍金物表面上に再現性よく容易に作成することができる。